Die Oxydation von β-Naphtolen mit dehydrierenden Mitteln

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II)

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT AM 17. DEZEMBER 1917

VON

Dr. sc. nat. Emil Cherbuliez

von **Bern** und **Genf**

ZÜRICH ◻ 1918.

Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.

Stockerstr. 64.

Die
Oxydation von β-Naphtolen mit dehydrierenden Mitteln

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT (SEKTION II)

DER

LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VORGELEGT AM 17. DEZEMBER 1917

VON

Dr. sc. nat. **Emil Cherbuliez**

von **Bern** und **Genf**

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

ZÜRICH □ 1918.
Diss.-Druckerei Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

MEINER MUTTER

Vorliegende Arbeit entstand im Laboratorium der k. bayer. Akademie der Wissenschaften unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. R. PUMMERER,

dem ich auch hier meinen herzlichsten Dank ausspreche für die stete Unterstützung, die er mir gewährt hat. Ebenso spreche ich meinen Dank aus für das Interesse, das meiner Arbeit entgegengebracht haben

weiland Herr Geheimrat von Baeyer

und

Herr Geheimrat Willstätter.

INHALTS-VERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung	9
II. Theoretischer Teil	13
1. β-Naphtol	13
2. Dehydro-dinaphtol-methan	16
3. Dedydro-l-methyl-2-naphtol	16
a) Darstellungsmethoden	16
b) Reaktionen und Konstitution	18
c) Die Frage der Dissoziation in Radikale	21
d) Selbstzersetzung: Dehydro-dinaphtol-aethan und Derivate	23
4. Dehydro-l-methyl-6-brom-2-naphtol	26
a) Darstellung und Eigenschaften	26
b) Selbstzersetzung: Dehydro-dibrom-dinaphtol-aethan und Derivate	27
5. Dehydro-tetrachlor-p-kresol und die Methylenchinone	28
6. Über die Oxydation der Phenole	33
III. Experimenteller Teil	39
1. β-Oxy-α, β-dinaphtylaether	39
2. Dehydro-dinaphtol-methan	40
3. Dehydro-l-methyl-2-naphtol	41
4. Dehydro-dinaphtol-aethan und Derivate	46
5. Dehydro-6-brom-1-methyl-2-naphtol	48
6. Dehydro-dibrom-dinaphtol-aethan und Derivate	51
7. Dehydro-tetrachlor-p-kresol	53

I. Einleitung.

Die Vorstellung einer chemischen, organischen Reaktion ist allgemein verbunden mit dem Bild einer primären Addition der reagierenden Körper zu einer Verbindung, die in anderer Richtung wieder zerfallend, die Reaktionsprodukte ergibt.

Diese alte, von Kekulé[1]) in einer klassischen Arbeit schon 1858 zum ersten Mal dargelegte, allgemeine Anschauung hat in den letzten Jahren eine bedeutende Erweiterung gefunden. Kekulé hat damals ausdrücklich festgelegt, daß die Radikale der damaligen Zeit nur eine Schöpfung des Verstandes zur Veranschaulichung der Verhältnisse seien, daß sie aber keinesfalls als solche existieren und eine Rolle spielen könnten, und das drückt eben sein Schema einer Umsetzung zwischen zwei Körpern aus:

$$\begin{array}{ccccccc} a & c & & a & c & & a-c \\ | & + & | & \longrightarrow & & \longrightarrow & + \\ b & & d & & b & d & b-d \end{array}$$

In der letzten Zeit ist nun die Existenzmöglichkeit einer Reihe von Verbindungen nachgewiesen worden, in denen ein Kohlenstoffatom nicht mit seiner normalen Valenz sich betätigt, sondern eine Valenzlücke aufweist. Die Tendenz, diese auszufüllen, bedingt eine sehr große Reaktionsfähigkeit; in vielen Fällen existieren diese Verbindungen, die vollständig den freien Radikalen entsprechen, nur in Lösung

[1]) A. 106, p. 129 (1858).

im Gleichgewicht mit der dimolekularen Form, die sich aus den normalen Valenzverhältnissen ergibt.

Es bedeutet dies im Grund nichts anderes als die Ausdehnung einer in der anorganischen Chemie bei vielen Atomen schon lange bekannten Tatsache auf andere Elemente, insbesondere auf die Chemie des Kohlenstoffs, der Tatsache, daß unter gewissen Umständen ein Atom sich mit einer unter seiner maximalen Valenz bleibenden Zahl von Affinitäten betätigt. Was neu bei dieser Erscheinung war, ist die Existenz einer ganzen Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff, bei denen in Lösung ein Gleichgewicht zwischen der monomolekularen und der dimolekularen Form mit nur vierwertigem Kohlenstoff auftritt, wie es in einer Reihe von Fällen bei anderen Elementen in der anorganischen Chemie ebenfalls bekannt ist.

Von dieser mit der Natur der Substituenten veränderlichen Dissoziation ausgehend, die dann auch noch für organische Derivate anderer Elemente wie Stickstoff und Sauerstoff wahrscheinlich gemacht worden ist, war nur ein Schritt zu tun, um ganz allgemein bei Reaktionen neben der Bildung von Additionsprodukten die Möglichkeit des Auftretens von Radikalen in Betracht zu ziehen, deren weitere Umsetzungen die faßbaren Endprodukte ergeben.

Bei der Betrachtung der im Vergleich zu den entsprechenden Kohlenwasserstoffen viel leichter reagierenden Phenole ist es fraglich, ob diese vermehrte Reaktionsfähigkeit auf einer Erleichterung der Addition an eine der Doppelbindungen oder an die Residualaffinitäten der Kohlenstoffatome des aromatischen Kernes beruht, oder auf der Tatsache, daß die OH-Gruppe befähigt ist, in Reaktion zu treten dadurch, daß sich die Komponenten R—O— und H— an ein anderes Molekül addieren.

Für beide Anschauungen ist der Nachweis ihrer Richtigkeit in bestimmten Fällen geführt worden, für die Addi-

tion an eine Doppelbindung des Kernes von K. H. Meyer[2]) durch den Nachweis der Kupplungsfähigkeit von Phenoläthern (Addition von Diazoniumhydrat an eine Kohlenstoffdoppelbindung des Phenolätherkernes mit nachfolgender Wasserabspaltung), für den Reaktionsmechanismus unter primärer Beteiligung der OH-Gruppe von Dimroth,[3]) der die Bildung von O-Äthern als Zwischenprodukte bei gewissen Kupplungsreaktionen gezeigt hat.

Entsprechend der zweifachen Reaktionsmöglichkeit der Phenole kann bei der Oxydation entweder Sauerstoff in das Molekül hineingetragen werden, oder durch Angriff an der Hydroxylgruppe kann das Oxydationsmittel direkt wasserstoffentziehend — dehydrierend — wirken. In diesem Fall sind in erster Linie Radikale von der Zusammensetzung R—O— und deren Polymerisationsprodukte zu erwarten, die ihrer Entstehung entsprechend als Dehydrokörper bezeichnet werden können. Ihre Verdoppelung müßte zu aromatischen Peroxyden führen. Andererseits kann durch eine zunächst eintretende Umlagerung und darauf folgende Kondensation eine Verknüpfung zweier Kerne eintreten, die in einer Reihe von Fällen beobachtet wurde, wie z. B. bei der Bildung von Coerulignon aus Pyrogallol-dimethyläther oder von β-Binaphtol aus β-Naphtol. Bei Dioxyderivaten ist auch die Möglichkeit der Bildung intramolekularer Peroxyde gegeben, deren Umlagerung (bei o- und p-Derivaten) die stabile Form der Chinone ergibt. Es ist interessant in diesem Zusammenhang zu bemerken, daß bei o-Dioxybenzolen[4]) mit einem spezifisch dehydrierend wirkenden Mittel, mit Silberoxyd, ein primäres Reaktionsprodukt erhalten wird, das seinem Verhalten nach (Oxydationswirkung, Farblosig-

[2]) K. H. Meyer, A. Irschik und H. Schlösser, B. 47, p. 1741 (1914).

[3]) O. Dimroth und M. Hartmann, B. 41, p. 4012 (1908).

[4]) R. Willstätter und F. Müller, B. 41, p. 2580 (1908): o-Benzochinon; R. Willstätter und F. Müller, B. 44, p. 2171 (1911): 4-Methyl-1,2-benzochinon.

keit, Umwandlung in das gefärbte Chinon) sehr wahrscheinlich als Peroxyd aufzufassen ist.

Das erste „Peroxyd“ aus einem einwertigen Phenol durch Oxydation haben Pummerer und Frankfurter[5]) aus einem β-Naphtolderivat, dem Oxy-binaphtylen-oxyd (Formel I siehe Tabelle) erhalten. Dieser Körper zeigt sehr interessante Eigenschaften. Die dimolekulare Substanz dissoziiert in Lösung zum Teil und zeigt dann sowohl Oxydationswirkungen, die auf ein Radikal mit einwertigem Sauerstoff, ein „Aroxyl“ (II) schließen lassen, wie auch die Reaktionen des dreiwertigen Kohlenstoffs, eines α-Ketomethyls (III), das durch Umlagerung infolge der benachbarten Doppelbindung aus dem Aroxyl entstanden sein muß. Für die dimolekulare, feste Verbindung sind drei Möglichkeiten gegeben, sie kann formuliert werden als Äthan, als Peroxyd und, asymmetrisch, als Chinoläther (IV). Die einige Male isolierte, vollkommen farblose Form, die zum Unterschied von der gewöhnlichen gelben Form sich zunächst farblos auflöst und in zeitlich verfolgbarer Reaktion die Radikale bildet, ist wohl als Äthan aufzufassen. Die Konstitution der gelben Form ist noch unaufgeklärt. Bei der Existenz des Aroxyls und des Ketomethyls könnte man an eine gegenseitige Absättigung der beiden Radikale in festem Zustand unter Bildung des Chinoläthers (IV) denken.

Die bei einem komplizierten β- Naphtolderivat entdeckte Reaktion habe ich bei einfacheren Substitutionsprodukten des β- Naphtols und bei diesem selbst wieder zu finden gesucht.

---

[5]) B. 47, p. 1472 (1914).

II. Theoretischer Teil.

1. β-Naphtol.

β-Naphtol wird durch verschiedene Oxydationsmittel, so z. B. Ferrichlorid in wässeriger Lösung, in ein kernkondensiertes Produkt, in β-Binaphtol übergeführt. Bei der Behandlung mit dem von Pummerer und Frankfurter[1]) angewandten Dehydrierungsmittel, Ferricyankalium in alkalischer Lösung, läßt sich dagegen die Entstehung dieses Binaphtols nicht nachweisen.

β-Naphtol in stark alkalischer Lösung wird durch Ferricyankalium sofort in alkaliunlösliche Produkte umgewandelt. Ist kein Alkaliüberschuß zugegen, so erhält man eine im ersten Augenblick fast farblose Fällung, die noch alkalilöslich ist und sehr leicht weiter oxydiert wird. Bei der Oxydation mit einem Äquivalent Ferricyankalium auf ein Molekül β-Naphtol und der entsprechenden Alkalimenge, die also gerade genügt, um das Naphtol in Lösung zu halten, entsteht sofort, auch bei —10°, ein Niederschlag, dessen Menge dem angewandten β-Naphtol quantitativ entspricht.

Dieser schwach gefärbte Niederschlag enthält aber in der Hauptsache nicht Körper der Zusammensetzung $(C_{10}H_7O)_x$; aus der Gegenwart von viel unverändertem β-Naphtol folgt vielmehr, daß die zuerst entstehenden Reaktionsprodukte leichter oxydierbar sind als das β-Naphtol und selbst weiter verändert worden sind.

Das unter möglichster Vermeidung eines Alkaliüberschusses erhaltene Produkt ist noch alkalilöslich, die nicht

[1]) Loc. cit.

isolierbaren Vorstufen wahrscheinlich auch, daher ist ihre Weiterveränderung in der Naphtolnatriumlösung unter Abscheidung von β-Naphtol leicht zu verstehen.

Die günstigsten Bedingungen zur Gewinnung möglichst wenig stark oxydierter Produkte sind gegeben beim Eintragen einer an Naphtol gesättigten verdünnten Lauge in die dem vorhandenen Alkali entsprechende Menge Ferricyankalium in verdünnter, mit Eis versetzter Lösung.

Sowohl die bei möglichst gelinder Oxydation erhaltenen alkalilöslichen, als auch die durch energischere Oxydation erhaltenen alkaliunlöslichen, roten und leicht zu farblosen alkalilöslichen Produkten reduzierbaren Niederschläge stellen ein bisher unentwirrtes Gemisch vor. Als einziges, einheitliches Reaktionsprodukt ließ sich aus dem wenig gefärbten, alkalilöslichen Niederschlag in geringer Ausbeute (zirka 1%) ein Naphtol erhalten, das identisch ist mit dem um dieselbe Zeit von Hinsberg dargestellten β-Oxy-α, β-dinaphtyläther[2]) (V).

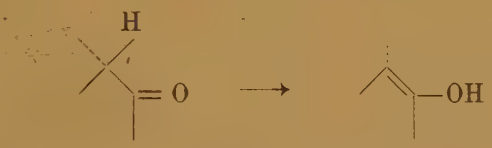
Dieses Naphtol gibt seinerseits mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung einen nur schwach gelb gefärbten Niederschlag, wie die α-substituierten β-Naphtole im allgemeinen, kann also nicht das Zwischenprodukt der als Hauptmenge auftretenden Körper sein, sondern muß als Resultat einer Nebenreaktion aufgefaßt werden.

Betrachten wir die Formel des zunächst wohl auftretenden Aroxyls, so sieht man die Möglichkeit der Existenz zweier tautomeren Formen nach dem Schema:

Aroxyl α-Ketomethyl

[2]) O. Hinsberg, B. 48, p. 2092 (1915).

Das Auftreten dieser beiden Formen bei Oxydationsreaktionen dieser Art haben Pummerer und Frankfurter[3]) wahrscheinlich gemacht. Im Gegensatz zu dem dort untersuchten Fall des Dehydro-oxy-binaphtylenoxyds (I—IV) ist jedoch in diesem Fall das hydroxylierte Kohlenstoffatom zwei wasserstofftragenden Kohlenstoffatomen benachbart, so daß das entstehende Ketomethyl sehr unbeständig sein muß. Bei Kondensationen dieses Ketomethyls wird sich durch Umlagerung die Enolform, d. h. ein substituiertes Phenol, bilden.



So wird z. B. aus obigem Aroxyl und Ketomethyl der isolierte Naphtoläther entstehen.

Die Gegenwart zweier o-ständiger, unsubstituierter Kohlenstoffatome ergibt verschiedene Möglichkeiten bei der Stabilisierung durch Polymerisation, von denen die Bildung des Naphtoläthers nur eine ist, und nur in untergeordnetem Maß stattfindet.

Es ist auch die Möglichkeit gegeben, daß in der alkalischen Flüssigkeit die Enolform des Ketomethyls als Phenolmethyl weiter durch das Oxydationsmittel verändert wird, vielleicht auch über den Weg eines Dioxynaphtalins durch Zusammentritt mit einem Hydroxyljon unter Mitwirkung des eine negative Ladung aufnehmenden Ferricyanjons.

Ein in α-Stellung substituiertes Naphtol, bei dem die Analogie zu dem Oxy-binaphtylenoxyd größer ist, läßt Oxydationsprodukte erwarten, die infolge des stabilisierenden Einflusses des α-Substituenten weniger mannigfaltig sich umsetzen und leichter zu fassen sind. Ich habe diese Untersuchung auf das durch Kondensation von Formaldehyd mit

[3]) Loc. cit.

β-Naphtol leicht zugängliche Dinaphtolmethan[4]) (VI) und das daraus durch Reduktion mit Zinkstaub erhältliche 1-Methyl-2-naphtol (XII)[5]) nebst einigen Derivaten ausgedehnt.

2. Dehydro-dinaphtolmethan.

In der Literatur ist bereits ein cyclisches aromatisches Peroxyd (VII) beschrieben, das sich vom β-Dinaphtol-methan (VI) ableitet. Es entsteht nach J. Abel[6]) durch Oxydation des Phenols mit Brom oder Hypochlorit und wurde von seinem Entdecker in Übereinstimmung mit der damals geltenden Chinonformel als Superoxyd aufgefaßt. Abel hat auch ein anormales Monoxim der Verbindung beschrieben, das unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entsteht.

Dieses blaßgelbe Dehydro-dinaphtol-methan habe ich näher studiert. Es bestätigte sich, daß es beim Erwärmen mit Zinkstaub und Eisessig sehr leicht Dinaphtol-methan zurückliefert. Es hat aber keine Peroxyd-Eigenschaften. Die mehrfach umkristallisierte Verbindung oxydiert auch bei höherer Temperatur Hydrochinon nicht zu Chinon, sie reagiert nicht mit Triphenylmethyl in kochendem Benzol, ist hingegen empfindlich gegen Permanganat und liefert selbst mit einem Überschuß von Phenylhydrazin nur ein normales Monophenylhydrazon von orange-gelber Farbe.

Seinem Verhalten und seinen Umsetzungen nach ist daher der Körper als cyclischer Chinoläther (VIII) anzusprechen.

3. Dehydro-1-methyl-2-naphtol.

a) Darstellungsmethoden.

1-Methyl-2-naphtol (XII) haben Fries und Hübner[7]) aus dem vorhin erwähnten Dinaphtolmethan durch Reduktion beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge gewonnen.

[4]) J. Abel, B. 25, p. 3477 (1892).
[5]) K. Fries und E. Hübner, B. 39, p. 435 (1906).
[6]) B. 25, p. 3483 (1892).
[7]) B. 39, p. 435 (1906).

Als einfachstes leicht zugängliches β-Naphtol mit substituierter α-Stellung habe ich die Substanz genauer auf ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel geprüft.

Behandelt man eine alkalische Lösung der Substanz mit einem Äquivalent Ferricyankalium, so fällt das Naphtol quantitativ in der Form eines blaßgelben Oxydationsproduktes aus. Aus dieser Darstellungsweise geht schon hervor, daß pro Molekül Methylnaphtol nur ein Atom Wasserstoff wegoxydiert worden ist. Die Titration des Oxydationsproduktes mit Zinnchlorür sowie die Molekulargewichtsbestimmung lassen ebenfalls keinen Zweifel darüber, daß eine Verbindung vorliegt, die in Bezug auf das Ausgangsmaterial dimolekular ist. Es kommen für sie daher ähnlich wie für das Dehydro-oxy-binaphtylenoxyd drei Formulierungen in Betracht: als aromatisches Peroxyd (IX), als Äthan (X) oder als Chinoläther (XI). Es war deshalb überraschend, festzustellen, daß sich diese Verbindung als identisch mit dem von Fries und Hübner beschriebenen, aus Methylnaphtol dargestellten Methylenchinon[8]) erwies. Darauf habe ich genau nach der von diesen Autoren angegebenen Methode (durch Oxydation in Eisessig mit Natriumnitrit) das vermeintliche Methylenchinon dargestellt und auch von diesem Präparat die fehlende Bestimmung des Molekulargewichtes und des Oxydationswertes nachgeholt. Beide schließen die Methylenchinonformel aus. Auch meine Analysenwerte stimmen auf die Formel des wasserstoffreicheren Dehydro-methylnaphtols.

Als dritte Darstellungsmethode ist noch die Behandlung einer wässerigen Suspension von Methylnaphtol mit Eisenchlorid zu erwähnen, die sehr gute Resultate ergibt.

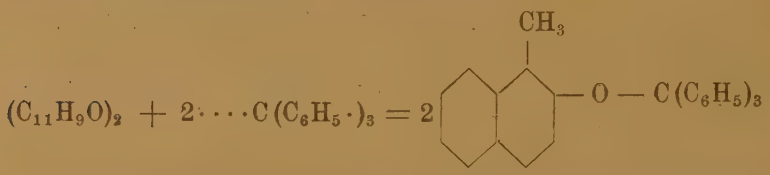
Dehydro-methylnaphtol der verschiedensten Herkunft kristallisiert aus Essigester in blaßgelben, derben Prismen vom Schmelzpunkt 133—134° (unkorr.). Die von Fries und Hübner gegebene Beschreibung habe ich bestätigt gefunden.

[8]) Loc. cit.

b) Reaktionen und Konstitution.

Schon Fries und Hübner haben die leichte und quantitative Reduktion der Verbindung zu Methylnaphtol mit Zinkstaub und Eisessig beobachtet. Bei der Reduktion mit bekannten Mengen von Zinnchlorürlösung in essigsaurer Lösung zeigte sich, daß der Wasserstoffverbrauch mit der neuen Formulierung übereinstimmt und nur die Hälfte des für ein Chinon berechneten beträgt.

Die wichtigste neue Reaktion ist die Addition von Triphenylmethyl an den Dehydrokörper, die in kochendem Benzol äußerst glatt verläuft und zu dem Methylnaphtoläther des Triphenylcarbinols führt. Die Ausbeute betrug gegen 80% der Theorie an kristallisierter Substanz, farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 151—152° (unkorr.).

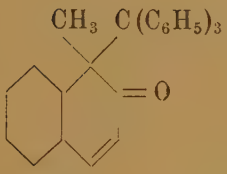


Der Dehydrokörper reagiert in diesem Fall ausschließlich in der Aroxylform.

Durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure läßt sich aus dem Additionsprodukt sehr leicht die entsprechende Menge Methylnaphtol erhalten. Als zweites Spaltstück tritt dabei Triphenylcarbinol auf, wahrscheinlich neben Triphenylmethan, das durch die reduzierende Wirkung der alkoholischen Salzsäure gebildet wird. Mit alkoholischer Schwefelsäure, deren reduzierende Wirkung gerade auf Carbinole schon beobachtet worden ist,[9]) tritt quantitative Spaltung zu Methylnaphtol und Triphenylmethan ein.

Wenn bei der Addition von Triphenylmethyl nebenbei auch das Derivat des α-Ketomethyls entstehen würde:

[9]) J. Schmidlin und A. Garcia-Banùs, B. 45, p. 3188 (1912).



so müßte sich dieses durch seine Empfindlichkeit gegen Permanganat verraten. Die erhaltene Substanz und auch die Mutterlaugen waren aber sowohl in Aceton- wie in Pyridinlösung vollständig permanganat-beständig. Ebensowenig zeigt der Körper Bromaddition und tritt auch nicht mit Phenylhydrazin in Reaktion.

Die Triphenylmethyl-addition schließt für die Substanz eine Chinhydronartige Formulierung aus. Nach ihrer Fähigkeit, am Sauerstoff zu addieren, könnte man die Substanz als aromatisches Peroxyd (IX) betrachten. Als Konkurrenten der Peroxydformel sind noch die Äthanformel (X) und die Chinolätherformel (XI) zu diskutieren. Diese beiden letzteren wären nach dem glatten Verlauf der Triphenylmethyl-addition ausgeschlossen, wenn nicht die Möglichkeit bestände, daß Dehydro-methylnaphtol, in Analogie zum Dehydro-oxy-binaphtylen-oxyd, in indifferenten Mitteln, wenigstens beim Erwärmen, in Radikale dissoziiere. Wenn in diesem Fall das α-Ketomethyl, welches aus XI und X entstehen könnte, nur in der tautomeren Aroxylform reagiert, so kann aus einem dimolekularen Körper der Formel XI oder X natürlich der aufgefundene Triphenylmethyläther quantitativ entstehen. Die Beurteilung der Konstitution des Dehydrokörpers kann daher nicht auf diese Reaktion allein gegründet werden. Gegen die Peroxydformel und für eine Auffassung nach Formel XI oder X spricht die Tatsache, daß Dehydro-methylnaphtol ebenso wie der cyclische Chinoläther Dehydro-dinaphtolmethan (VIII) gegen Permanganat in indifferentem Mittel (Aceton oder Pyridin) empfindlich ist. Diese Reaktion könnte man natürlich auch durch spurenweise Dissoziation und beginnende Zersetzung

in Methylenchinon (siehe unten) erklären. Doch ist dem folgendes entgegenzuhalten. Die Entfärbung von Permanganat geschieht äußerst prompt auch bei sehr tiefer Temperatur (—40°), während der Dehydrokörper selbst in indifferentem Mittel auch bei Wasserbadtemperatur recht beständig ist.

Es scheint mir deshalb die Chinolätherformel (XI) der zutreffendste Ausdruck der Eigenschaften des Dehydrokörpers zu sein. Dieser wird als dem Dehydro-dinaphtolmethan analog gebaut betrachtet. Der Hauptunterschied gegenüber letzterem besteht darin, daß beim Dehydro-dinaphtolmethan die Ätherbildung durch die Sauerstoffbrücke zu einem Fünfring führt, während beim Dehydro-methylnaphtol der Ätheresauerstoff nicht ringförmig gebunden ist. Dieser Unterschied bedingt die bedeutend größere Reaktionsfähigkeit des offenen Äthers gegenüber dem cyclischen: Dehydro-methylnaphtol macht aus angesäuerter Jodkaliumlösung, allerdings nur sehr langsam, Jod frei und oxydiert bei gelindem Erwärmen in indifferentem Mittel Hydrochinon zu Chinon, während Dehydro-dinaphtolmethan wegen der viel kleineren Dissoziationsmöglichkeit diese Oxydationswirkungen nicht zeigt.

Gegen Brom ist Dehydro-methylnaphtol in Benzollösung bei gewöhnlicher Temperatur recht beständig in Übereinstimmung mit Dehydro-dinaphtolmethan: die Addition von Brom an die Doppelbindung des Chinolkernes findet bei beiden Körpern nur langsam statt, während Dehydro-oxybinaphtylenoxyd sehr prompt reagiert, offenbar wegen seiner Dissoziation unter Bildung eines Methyls, eine Reaktion, die bei dem einfacheren Dehydrokörper ganz zurücktritt. In Übereinstimmung damit ist Dehydro-methylnaphtol auch bei Wasserbadtemperatur gegen Sauerstoff vollkommen beständig (beim Einleiten von Sauerstoff und Stickstoff in je eine Xylollösung bei Wasserbadtemperatur war nach einer Stunde keinerlei Farbänderung der Sauerstoffprobe zu be-

merken), während Dehydro-oxy-binaphtylenoxyd ein Peroxyd bildet.

Ein Phenylhydrazon aus Dehydro-methylnaphtol zu erhalten, ist nicht gelungen. Es tritt wohl bei längerem Stehen oder vorsichtigem Erwärmen des Dehydrokörpers in Eisessig mit einem Überschuß an Phenyl- oder Nitrophenylhydrazin mit oder ohne Mineralsäure[10]) Rotfärbung ein, ähnlich wie beim Dehydro-dinaphtolmethan oder den weiter unten zu besprechenden Dehydro-dinaphtoläthanen, doch ließ sich aus den mit Wasser fällbaren, schlecht schmelzenden, stickstoffhaltigen Produkten nichts Einheitliches gewinnen. Diese Tatsache kann nicht ernstlich als Argument gegen die Chinoläther- und für die Peroxydformel verwertet werden, sie läßt sich auf die leichtere Reduzierbarkeit des Dehydromethylnaphtols zurückführen; es tritt Oxydation des Phenylhydrazins ein unter Bildung von Methylnaphtol, während unter gleichen Bedingungen der Dehydrokörper für sich in der Eisessiglösung beständig ist. Der Nachweis von Methylnaphtol war sehr einfach, da beim Stehen des Verdunstungsrückstandes einer solchen Eisessiglösung ein Teil des Phenols in den charakteristischen dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 110° auskristallisierte.

c) Die Frage der Dissoziation in Radikale.

Die Dissoziation des Dehydro-methylnaphtols in Radikale mit einwertigem Sauerstoff (Aroxyle) ist trotz der Triphenylmethyl-Addition nicht mit Sicherheit nachweisbar; für das Auftreten von dreiwertigem Kohlenstoff ist kein experimenteller Anhaltspunkt gegeben. Der Dehydrokörper ist ja sowohl in Substanz wie auch in Xyllösung bei Wasserbadtemperatur sauerstoffbeständig. Ebenso ergeben weder die Molekulargewichtsbestimmung noch die

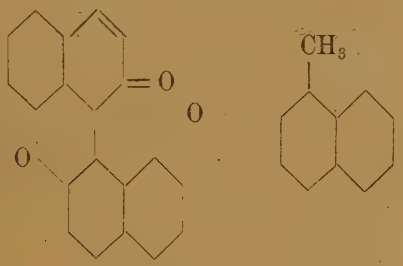
[10]) Durch Zusatz von etwas Mineralsäure wird die Phenylhydrazonbildung der Dehydrokörper sehr beschleunigt.

optische und kolorimetrische Untersuchung sichere Daten für diese Annahme. Die Tatsache, daß eine Benzollösung beim Erwärmen ihre Farbe vertieft und beim Abkühlen wieder aufhellt, findet ihre Erklärung vollständig in der allgemeinen Verschiebung der Absorption des Lichtes mit der Temperatur, die bei sehr vielen farbigen Substanzen beobachtet worden ist. Die Annahme der Möglichkeit der Dissoziation bietet jedoch die wahrscheinlichste Erklärung für das Verhalten der Substanz, die ja nach ihrer Bildung dem Dehydro-oxy-binaphtylenoxyd entspricht. Während aber dort die α-Ketomethylform besonders begünstigt ist, hat sich hier die Aroxylform im Triphenylmethyl-additionsprodukt festhalten lassen. Die Konstitution der dimolekularen Verbindung ist im Falle des Dehydro-oxy-oxyds noch ganz unbestimmt, bei dem Dehydro-methylnaphtol scheint die asymmetrische Form eines Chinoläthers (XI) wahrscheinlich.

Das Verhalten des Chinoläthers zum Dehydro-oxy-oxyd spricht auch für die Annahme einer Dissoziation in Radikale.

Die violette Benzollösung des Dehydro-oxy-binaphtylenoxyds, die im wesentlichen nur α-Ketomethyl enthält, reagiert in der Kälte nicht mit Dehydro-methylnaphtol, in der Wärme aber sehr prompt unter Aufhellung der Farbe zu hellbraun. Totale Entfärbung zu gelb tritt in kochendem Benzol auch bei Überschuß an Dehydro-methylnaphtol nicht ein; das Spektrum des violetten Radikals bleibt in der Hitze noch sichtbar, verschwindet aber beim Abkühlen, wenn man geeignete Mengen der Reagentien anwendet. Dieser Farbenrückgang beruht nicht auf der Polymerisation des violetten Radikals aus Dehydro-oxy-oxyd zu dimolekularem Dehydrokörper. Denn eine Lösung des reinen Dehydro-oxy-oxyds, die heiß das Spektrum des violetten Radikals mit der gleichen Intensität zeigt wie eine heisse, mit Dehydro-methylnaphtol versetzte Lösung von Dehydro-oxy-oxyd, verhält sich anders als dieses Gemisch; die Farbe einer solchen Lösung des reinen Körpers geht beim Ab-

kühlen wegen der bei großer Verdünnung in Benzol fast vollständigen Dissoziation nicht zurück im Gegensatz zu der Lösung des Gemisches, die kalt das Radikalspektrum nicht mehr zeigt. Deshalb liegt es nahe, in der Lösung, die beide Dehydrokörper enthält, ein Additionsprodukt aus violettem α-Ketomethyl und 1-Methyl-2-naphtoxyl anzunehmen, das dem oben beschriebenen Triphenylmethyl-additionsprodukt analog entstanden und konstituiert ist:



Dieses ist in der Kälte nicht, in der Wärme aber merklich in seine Komponenten gespalten: violettes α-Ketomethyl und zu dimolekularem Dehydro-methylnaphtol polymerisiertes Naphtoxyl.

Dehydro-methylnaphtol sowie die weiter unten beschriebenen Dehydrokörper aus Brom-methylnaphtol und Tetrachlor-p-kresol machen aus Oxy-binaphtylenoxyd bei gelindem Erwärmen in Benzollösung das violette Radikal frei. Ein Überschuß an Dehydrokörper hellt dann die Farbe wieder auf.

d) Selbstzersetzung: Dehydro-dinaphtol-äthan und Derivate.

Die Selbstzersetzung von Radikalen verläuft nach H. Wieland[11]) sehr häufig in der Weise, daß ein Molekül des Radikals einem zweiten ein Atom Wasserstoff entzieht und daß das unbeständige System von Radikalen sich durch

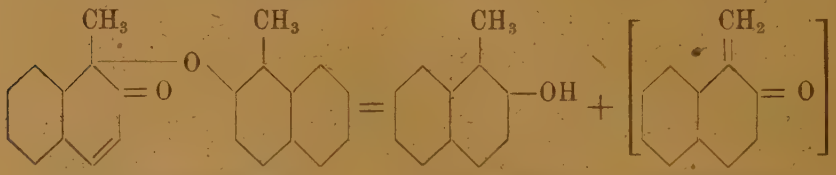
[11]) A. 381, p. 200 (1911).

diese korrelative Oxydation und Reduktion oder Disproportionierung stabilisiert:

$$2\,RH \rightleftharpoons R + RH_2$$

Dieser Forscher hat auch zuerst die Hypothese der Dissoziation von Peroxyden bei höherer Temperatur unter Auftreten von einwertigem Sauerstoff an Hand des Beispiels des Zerfalls von Triphenylmethyl-peroxyd aufgestellt.[12]) So zerfällt z. B. auch ein Doppelmolekül Dehydro-oxy-binaphtylen-oxyd in 1 Molekül Oxy-binaphtylen-oxyd und 1 Molekül Binaphtylen-dioxyd.

Beim Kochen von Dehydro-methylnaphtol in Xylollösung oder in Eisessig[13]) verläuft die Zersetzung analog unter Bildung gleicher Teile Methylnaphtol und Methylenchinon, das sich polymerisiert:



Dehydro-methylnaphtol — Methylnaphtol — Methylenchinon, als dimokulare Verbindung isoliert

Neben der Hälfte des Gewichtes des Ausgangsmaterials an Methylnaphtol erhält man in gleicher Menge einen bei 141° schmelzenden, gelben Körper, der die Zusammensetzung des erwarteten Chinons, aber die doppelte Molekulargröße hat.

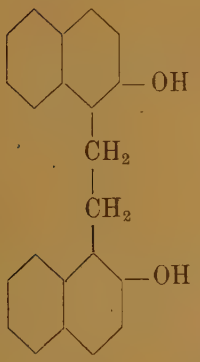
Daß darin die beiden Naphtolmoleküle durch eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung zusammengehalten werden, wird bewiesen durch das Verhalten des neuen Körpers gegen

[12]) B. 44, p. 2550 (1911).

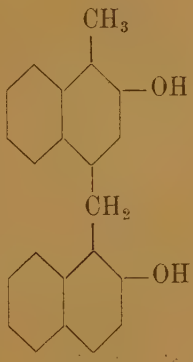
[13]) Fries und Hübner haben bei ihrem diesbezüglichen Versuch (loc. cit.) offenbar die Bildung von Methylnaphtol übersehen, neben dem alkaliunlöslichen, von ihnen nicht kristallisiert erhaltenen Körper.

Reduktionsmittel: er wird leicht und quantitativ in ein Phenol vom Schmelzpunkt 247° übergeführt, wobei pro Atom Sauerstoff je ein Atom Wasserstoff aufgenommen wird. Die Bildung eines Diacetylderivates beweist, daß in dem Phenol beide Sauerstoffatome in Form von Hydroxylgruppen vorhanden sind. In alkalischer Lösung wird es durch Ferricyankalium zu dem Ausgangsprodukt rückoxydiert, auch dieses ist also ein Dehydrokörper. In seinem Verhalten zeigt der neue Dehydrokörper große Ähnlichkeit mit Dehydro-dinaphtolmethan. Wie dieses ist er permanganatempfindlich in Pyridin- oder Acetonlösung und zeigt keine oxydierenden Eigenschaften gegen Hydrochinon. Auch mit einem Überschuß an Phenylhydrazin entsteht in glatter Reaktion nur ein Monophenylhydrazon.

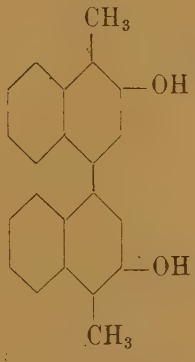
Für das neue Phenol kommen zunächst folgende Formeln in Betracht:



I



II



III

Die Formel I läßt den Körper als Analogon des Dinaphtolmethans erscheinen und macht die Bildung eines Dehydrokörpers von ähnlichen Eigenschaften wie Dehydro-dinaphtolmethan verständlich. Von Formel II oder III läßt sich ein cyclischer Chinoläther nur unter Annahme einer Meta-Brücke

ableiten. Ferner spricht die von Fries[14]) in der Benzolreihe gemachte Beobachtung der Bildung eines Äthans aus einem „Methylenchinon“ bei der Reduktion für die Formel I.

Sehr wahrscheinlich ist also das neue Phenol als Dinaphtol-äthan (XIV der Tabelle) aufzufassen, und dementsprechend das Dimere des Chinons als Dehydro-dinaphtol-äthan (XIII).

Der auffallende Unterschied in der geringen Reaktionsfähigkeit des Dehydro-dinaphtol-äthans (keine Wirkung auf Hydrochinon, Beständigkeit gegen kochenden Eisessig oder Alkohol) im Vergleich zum Dehydro-methylnaphtol kann auch hier in Parallele gesetzt werden zu der intramolekularen Ringbildung bei der Oxydation zum Dehydrokörper.

4. Dehydro-l-methyl-6-brom-2-naphtol.

a) Darstellung und Eigenschaften.

In der Literatur ist als erstes halogenfreies, in der Methylengruppe unsubstituiertes Methylenchinon das aus 1-Methyl-2-naphtol dargestellte beschrieben, und dieses ist nach dem Vorstehenden kein Methylenchinon, sondern muß als Dehydro-methylnaphtol bezeichnet werden.

Das gleiche gilt von dem analogen bromierten Methylenchinon, das Fries und Hübner[15]) aus dem 1-Methyl-6-brom-2-naphtol dargestellt haben. Auch diese Verbindung erhält man mit nur einem Äquivalent Ferricyankalium aus dem Naphtol in als Rohprodukt quantitativer Ausbeute, sie erweist sich als dimolekular und die Analyse der genannten Autoren stimmt besser auf die Dehydroformel als auf die von ihnen angenommene des Methylenchinons. Eine Entscheidung ist durch die Elementaranalyse allein übrigens nicht unbedingt zu treffen, betragen doch die Unterschiede

[14]) K. Fries und K. Kann, A. 353, p. 335 (1907), siehe auch weiter unten, p. 32, die Diskussion dieses Resultates.

[15]) Loc. cit.

im Wasserstoffgehalt bei den beiden Formulierungen nur 0,42%, im Kohlenstoff sogar nur 0,25%.

Außer der von Fries und Hübner beobachteten Form vom Schmelzpunkt 144° habe ich anfangs noch eine andere vom Schmelzpunkt 119° beobachtet, die sowohl nach der Salpetrige-säure-methode wie mit Ferricyankalium immer als primäres Produkt auftrat und sich allmählich in die höher schmelzende Form verwandelte. Die Molekulargewichtsbestimmung hat für beide Formen dieselbe Molekülgröße ergeben. Sie lassen sich beide leicht und glatt zum Naphtol reduzieren. Es handelt sich wohl nur um einen physikalischen Dimorphismus. Die nähere vergleichende Untersuchung der beiden Formen auszuführen ist mir nicht möglich gewesen, da bei allen späteren Darstellungen immer sofort die höher schmelzende Form als einziges Reaktionsprodukt auftrat.

Fries und Hübner haben beim Kochen der Verbindung mit Acetylchlorid ein Additionsprodukt des Säurechlorids an das gebromte Methylenchinon isoliert. Nach dem Verlauf der Selbstzersetzung, die der der Grundsubstanz vollständig analog ist, ist dies ganz gut verständlich.

b) Selbstzersetzung: Dehydro-dibrom-dinaphtol-äthan und Derivate.

Die Selbstzersetzung beim Kochen in Xylol- oder Eisessiglösung liefert auch hier gleiche Gewichtsteile von Naphtol und dimolekularem Chinon.

Das so erhaltene Dehydro-dibrom-dinaphtol-äthan, Schmelzpunkt 172°, kristallisiert aus Essigester in schönen gelben Prismen. In seinen Eigenschaften und seinen Reaktionen stimmt es vollständig mit dem Dehydrodinaphtol-äthan überein. Es ist permanganatempfindlich, zeigt keine oxydierenden Wirkungen und gibt ein Monophenyl-hydrazon. Durch Zinkstaub und Eisessig wird es leicht zu dem entsprechenden Naphtol, dem Dibrom-

dinaphtol-äthan, Schmelzpunkt 268°, reduziert, das in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium, wenn auch in schlechter Ausbeute, wieder den Dehydrokörper liefert.

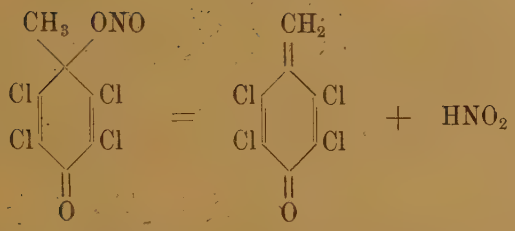
Eine bei den anderen Vertretern dieser Chinoläther nicht beobachtete Erscheinung ist dem Dehydro-dibrom-dinaphtol-äthan eigentümlich. Unter dem Einfluß des Lichtes verwandelt sich der gelbe Körper in Substanz in ein farbloses Polymeres, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, aus siedendem Nitrobenzol in kleinen, über 320° sich zersetzenden Nadeln erhalten wird. Daß es sich um Polymerisation und nicht um Autoxydation handelt, geht aus der Gewichtskonstanz bei diesem Vorgang hervor. Auch die Indifferenz einer siedenden Xyloll lösung gegen Sauerstoff schließt diese Möglichkeit aus. Das Polymerisationsprodukt läßt sich nicht mehr zum Naphtol reduzieren.

Der Einfluß der Konzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit zeigt sich sehr hübsch in der Tatsache, daß eine verdünnte Xylol- oder Essigesterlösung tagelang dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt, unverändert bleibt, während die feste Substanz in dünner Schicht bei gleicher Belichtung schon nach wenigen Stunden vollständig umgewandelt ist.

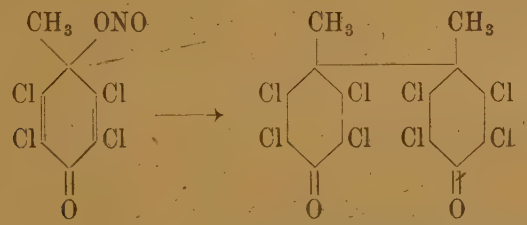
5. Dehydro-tetrachlor-p-kresol und die Methylenchinone.

Nachdem zwei Methylenchinone der Naphtalinreihe als Dehydro-naphtole erkannt waren, habe ich auch das erste überhaupt beschriebene, in der Methylengruppe unsubstituierte Methylenchinon, das Tetrachlor-p-methylenchinon von Zincke,[16]) dargestellt. Es entsteht nach diesem Forscher aus Tetrachlor-p-kresol über das Chinitrol, indem man dieses kurz mit Methylalkohol erwärmt. Dabei tritt nach Zincke salpetrige Säure aus:

[16]) A. 328, p. 294 (1903).



Dieses Methylenchinon äußert schon bei gewöhnlicher Temperatur starke Oxydationswirkungen, z. B. setzt es sich sehr rasch mit Hydrochinon um unter Bildung von Chinon und Tetrachlor-p-kresol. Die quantitative Verfolgung dieser Reaktion in einer ätherischen Suspension des Methylenchinons hat ergeben, daß dem Körper nicht die obige Formel zukommen kann, da der Oxydationswert nur die Hälfte des der Chinonformel entsprechenden beträgt. Dabei wurde in einer Portion das gebildete Chinon, in einer anderen das unverbrauchte Hydrochinon als Chinhydron möglichst quantitativ gefällt. Die Bildung der Substanz muß also unter Elimination — vielleicht durch Dissoziation — von Stickstoffdioxyd aus dem Chinitrol erfolgt sein, etwa in folgender Weise:



Dehydro-tetrachlor-p-kresol
(„Tetrachlor-p-Methylenchinon“)

Auf diese wasserstoffreichere Formel als Dehydrophenol stimmen auch die veröffentlichten Analysen besser als für die Formel als Methylenchinon.

Auch eine isomere Form als Peroxyd oder Chinoläther ist natürlich denkbar, wenn man die Vorstellung der Tau-

tomerie von Ketomethyl und Aroxyl zu Hülfe nimmt. Bei der schwachen Färbung des Körpers ist eine chinhydronartige Formulierung ausgeschlossen.

Dieser Dehydrokörper setzt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Oxy-binaphtylenoxyd violettes Radikal in Freiheit, durch einen Überschuß von Dehydrokörper verschwindet die Farbe wieder; die Wirkung ist also analog der des Dehydro-methylnaphtols, tritt aber schon in der Kälte sehr rasch ein.

Der Versuch, die dimolekulare Natur des Dehydrotetrachlor-p-kresols durch eine kryoskopische Bestimmung in Benzol zu beweisen, führte zu der überraschenden Beobachtung, daß das Molekulargewicht das einfache ist. Dies beruht aber weniger auf einer so starken Dissoziation der Substanz in Radikale als vielmehr auf augenblicklicher Zersetzung beim Auflösen. Daß der ursprüngliche Körper nicht mehr in der Lösung enthalten sein kann, geht auch daraus hervor, daß der in Petroläther fast ganz unlösliche Dehydrokörper aus der Benzollösung auch im ersten Augenblick nach der Auflösung durch Petroläther nicht mehr ausgefällt werden kann. Es ist möglich, daß bei der ersten Phase der Selbstzersetzung das wirkliche Methylenchinon neben Tetrachlor-p-kresol gebildet wird. Der weitere Verlauf der Selbstzersetzung ist übrigens hier nicht so einfach wie bei den Dehydro-methylnaphtolen. Bei längerem Stehen der Benzollösung scheidet sich ein sehr hoch schmelzendes Phenol aus, dessen Menge gegen 50% des Ausgangsmaterials beträgt. In Lösung bleibt ein Gemisch von Tetrachlor-p-kresol neben einem zweiten höher schmelzenden Phenol. Alkaliunlösliche Substanzen treten fast keine auf. Diese Körper wurden nicht näher untersucht.

Die auch hier in der Kälte sehr rasch verlaufende Reaktion mit Triphenylmethyl führt ebenfalls zu einem wenig einheitlichen Reaktionsprodukt.

Nach diesen Erfahrungen mit drei der bisher beschriebenen, in der CH_2-Gruppe unsubstituierten Methylenchinone ist das Problem der Darstellung dieser Körper wieder aufgestellt. Es sind zwar auch in der Benzolreihe o-Methylenchinone mit unsubstituierter Methylengruppe beschrieben worden,[17]) doch übertreffen diese Körper noch die Naphtalinderivate in ihrer, schon den Entdeckern aufgefallenen, außerordentlichen Beständigkeit: bei stundenlangem Kochen mit Methylalkohol, Eisessig, Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid zeigen sie keine nennenswerte Veränderungen. Da von diesen Verbindungen ebensowenig wie von den anderen schon besprochenen Methylenchinonen Molekulargewichtsbestimmungen oder Titrationen veröffentlicht worden sind, so besteht die Möglichkeit, daß auch sie nicht monomolekular sind, sondern vielleicht zur Klasse der in dieser Arbeit beschriebenen Dehydrokörper gehören. Ob man es bei diesen Substanzen mit Dehydrokörpern der den „Methylenchinonen" entsprechenden Phenole von der prozentualen Zusammensetzung (Phenol—H), oder aber mit Methylenchinonen zu tun hat, die sich zu Dehydrokörpern dimolekularer Phenole polymerisiert haben, welch' letztere der Zusammensetzung (Phenol—2 $H)_2$ entsprechen, läßt sich nur durch genauere Untersuchung entscheiden.

Nach der Darstellungsweise lassen sich alle diese „Methylenchinone" in zwei Klassen scheiden. Die einen wurden durch Einwirkung von salpetriger Säure aus den Phenolen direkt oder indirekt (Abspaltung von salpetriger Säure aus den Chinitrolen mit Methylalkohol) erhalten. Dazu gehört außer den drei auch von mir untersuchten, das „Tetrabrom-o-methylenchinon".[18]) Diese Körper entsprechen nach

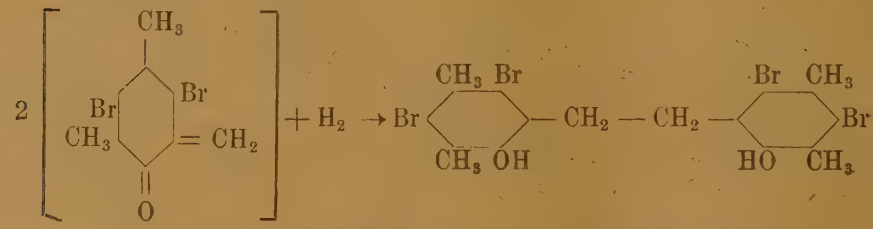
---

[17]) K. Fries und K. Kann, A. 353, p. 335 (1907). Th. Zincke unnd C. v. Hohorst, A. 353, p. 357 (1907). Th. Zincke und W. Klostermann, B. 40, p. 679 (1907).

[18]) Th. Zincke und W. Klostermann, B. 40, p. 679 (1907).

Analyse und Eigenschaften den Dehydrokörpern (Phenol—H)$_2$ [zufällig sind bei den so dargestellten Körpern die Unterschiede in der Zusammensetzung der Chinon- und Dehydro-Formel sehr gering].

Die zweite allgemeine Darstellungsmethode ist die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Pseudohalogeniden. So ist die Reihe der oben erwähnten o-Chinone der Benzolreihe mit ihren überraschenden Eigenschaften neben anderen, sich normal verhaltenden, in der Methylengruppe substituierten p-Methylenchinonen[19]) erhalten worden. Nach ihrer Darstellung und den Analysenresultaten[20]) entsprechen diese o-Chinone der Formel (Phenol—2 H). Ein Hinweis auf die Möglichkeit, sie als Dehydrokörper von dimolekularen Phenolen aufzufassen, ist durch das Verhalten des „2,6-Dibrom-1,3-xylo-4,5-methylenchinons“ bei der Reduktion[21]) gegeben, die zu einem Äthan führt, dessen Konstitution durch Synthese sichergestellt ist:



Diese Äthanbildung wurde von den Entdeckern als eine pinakonartige Reduktion des vermeintlichen Methylenchinons gedeutet, ist aber jetzt in Analogie zu den Erfahrungen in der Naphtalinreihe leicht verständlich.

[19]) Z. B. p-Äthyliden-chinone: Ph. Zincke, O. Siebert und H. Reinbach, A. 322, p. 174 (1902).

[20]) Bei den o-Benzochinonderivaten ist die Elementaranalyse wegen des größeren Wasserstoffgehaltes viel aufschlußreicher als in der Naphtalinreihe oder bei den Tetrahalogenkresolen.

[21]) K. Fries und K. Kann, loc. cit.

6. Uber die Oxydation der Phenole.

Aus der Betrachtung der Phenole, von denen Dehydrokörper bekannt sind, geht hervor, daß die Reaktionsfähigkeit der Phenole gegenüber Oxydationsmitteln bei negativer Substitution abnimmt. Besonders auffallend ist das verschiedene Verhalten des Methylnaphtols und seines Bromderivates gegen Eisenchlorid. Es zeigt dies die folgende Tabelle.[22])

	Oxy-binaphtylen-oxyd	1-Methyl-2-naphtol	1-Methyl-6-brom-2-naphtol	Tetrachlor-p-kresol
Luft	+	—	—	—
Eisenchlorid in kalter wäßeriger Suspension	+	+	—	—
Ferricyankalium in schwach alkalischer Lösung	+	+	+	—

Allgemein kann man beobachten, daß durch den Eintritt negativer Gruppen, besonders der ungesättigten, die Oxydierbarkeit der Phenole abnimmt. Während Phenole, Naphtole und Anthrole in schwach alkalischer Lösung durch Ferricyankalium leicht oxydiert werden, ist dies bei den Oxyaldehyden, Oxycarbonsäureestern, Nitrophenolen und vielen Oxyketonen, auch beim 1- und 2-Oxy-anthrachinon nicht der Fall.

Die Oxydation der Phenole läßt sich nach der hemmenden Wirkung negativer Gruppen mit ihrer Kupplungsfähigkeit vergleichen.[23]) Wie dort, frägt man sich außerdem,

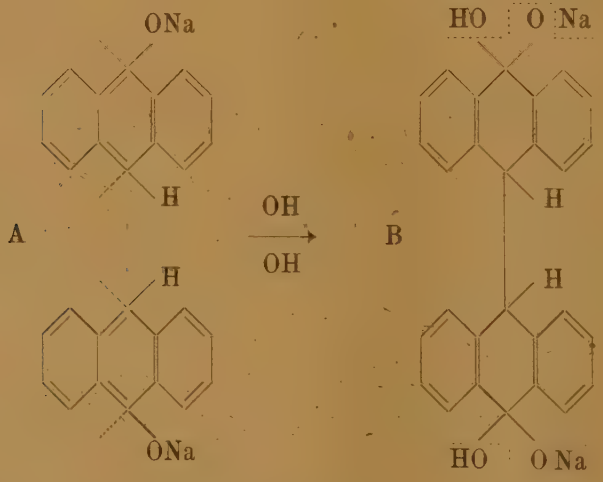
---

[22]) + bedeutet eintretende Oxydation, — das Gegenteil (Beobachtungsdauer $^1/_4$ h.).

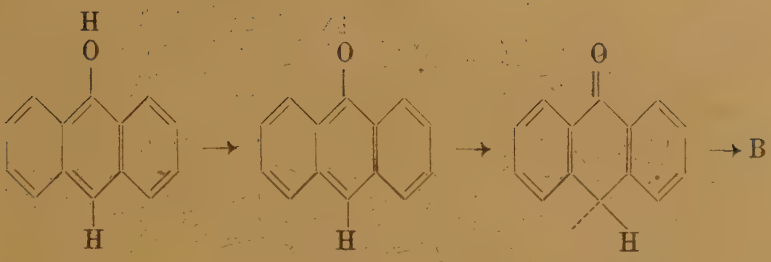
[23]) K. H. Meyer, A. Irschik und H. Schlösser, B. 47, p. 1741 (1914).

ob das Reagens an der Hydroxylgruppe oder an der Kohlenstoffdoppelbindung angreift. Durch die schon eingangs erwähnten Arbeiten von Dimroth und Kurt H. Meyer erscheinen bei der Kupplung beide Auffassungen berechtigt. In den meisten Einzelfällen wird eine Entscheidung nicht zu treffen sein.

Kurt H. Meyer hat bei der Phenol-oxydation auch eine sehr interessante Beobachtung gemacht und im Sinne eines Additionsmechanismus an eine Kohlenstoffdoppelbindung gedeutet. Bei der Oxydation des Anthranols in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium entsteht nicht Dianthranol, sondern dessen Ketoform, das Dianthron.[24]) Der genannte Forscher formuliert den Vorgang folgendermaßen (Formel A und B) als Addition von zwei Hydroxylgruppen an die Kohlenstoffenden eines gedachten dimolekularen Systems.



[24]) K. H. Meyer, A. 379, p. 53 (1911).



Aroxyl — γ-Ketomethyl (Anthronyl [25])

Nachdem wir inzwischen am Oxy-binaphtylenoxyd erfahren haben, daß bei der Phenol-oxydation Ketomethyle auftreten können, darf man diese Meyer'sche Auffassung der Reaktion unter Zwischenbildung eines Ketomethyls formulieren, dessen in diesem Fall nicht reversible Polymerisation zum Dianthron führt.

Das Ketomethyl braucht aber nicht durch Addition von Hydroxyl an den Kohlenstoff direkt entstanden zu sein, es ist noch ein anderer Verlauf der Reaktion denkbar. Da nämlich die Aroxyle in diesem Gebiet eine wichtige Rolle spielen, besteht die Möglichkeit, daß sie das primäre Produkt der Einwirkung z. B. von Ferricyankalium auf die Phenolalkalisalze sind, daß dieses Oxydationsmittel also an der Hydroxylgruppe angreift und direkt dehydrierend wirkt. Nach dieser Auffassung würde die Oxydation des Anthranols zum Dianthron im Sinn der unteren Pfeile verlaufen und in erster Phase durch Dehydrierung des Phenols zu einem Aroxyl führen, das sich in diesem Fall in Form des isomeren Ketomethyls polymerisiert.

Dieser Reaktionsmechanismus hat natürlich keine allgemeine Gültigkeit: er hängt ebenso wie von der Natur der zu oxydierenden Körper von der des Oxydationsmittels ab. Daß gewisse Oxydationsmittel typische Wirkungen haben

[25]) Ein Derivat dieser hypothetischen Verbindung ist das Phenylanthronyl Schlenks, A. 394, p. 191 (1912).

ist sicher, man braucht da nur an die Hydroxyladdition an doppelte Bindungen vermittelst Permanganat zu denken. Ebenso gibt es Oxydationsmittel, die nach den bisherigen Erfahrungen spezifisch dehydrierende Wirkungen haben, so z. B. Silberoxyd in indifferentem Mittel. Mit Phenolen ist da der Reaktionsverlauf wohl als der Zerfall eines primär gebildeten Silbersalzes unter Abscheidung von Metall zu denken. Doch können die in Lösung bleibenden Produkte dieser ersten Reaktion durch weiteres Oxydationsmittel auch in anderer Weise verändert werden, was bei der Instabilität der zu erwartenden primären Reaktionsprodukte oft sehr wahrscheinlich ist.

Dem Silberoxyd ähnliche Wirkungen zeigt Ferricyankalium bei der Einwirkung auf salzbildende Körper in alkalischer Lösung. Es ist anzunehmen, daß die starke Ferricyanwasserstoffsäure in der wässerigen Lösung ihrer Salze vor allem als Jon wirkt. Durch Aufnahme der negativen Ladung eines Phenoljons R—O′ geht das Ferricyanjon $[Fe(CN)_6]'''$ (in Lösung wohl hauptsächlich als $Fe(CN)_6K_2'$ vorhanden) in Ferrocyanjon $[Fe(CN)_6]''''$ über, wobei primär das Radikal R—O— entsteht. Von dessen Beständigkeitsverhältnissen und Umlagerungsmöglichkeiten hängt das Endresultat der Oxydation ab. Zur Isolierung der primären Reaktionsprodukte ist im allgemeinen sehr günstig bei dieser Methode, daß sie als alkaliunlöslich ausfallen und so weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen werden.

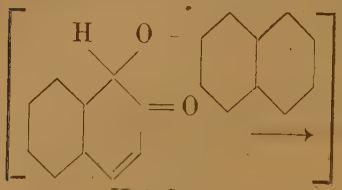
Der ideale Weg zur Dehydrierung bestände in der Elektrolyse der Phenolsalze, an der Anode würden dann direkt durch Entladung der Jonen die Radikale auftreten. So lassen sich zum Beispiel Thiosäuren in der Form ihrer Natriumsalze in wässeriger Lösung glatt in Disülfüre,[26]) ebenso die Mercaptane in die Disulfide,[27]) die S-Analoga

[26]) N. Bunge, B. 3, p. 295 (1870).
[27]) N. Bunge, B. 3, p. 911 (1870).

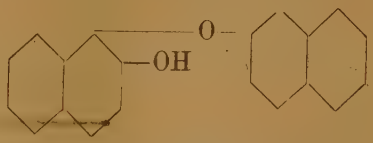
der Peroxyde, überführen. Doch ist dieser Weg bis jetzt wenig zu solchen Zwecken beschritten worden und ist auch für Phenole in wässeriger Lösung wenig aussichtsreich. Denn in verdünnter wässeriger Lösung wird bei den stark hydrolytisch gespaltenen Verbindungen der Stromdurchgang zur Anode in der Hauptsache durch OH-j o n e n vermittelt, die durch Hydrolyse gebildet sind, so daß der Endeffekt nur der der Oxydation durch anodisch entbundenen Sauerstoff ist. In der Tat lassen sich z. B. die Disulfide aus den Mercaptanen leicht auch durch andere Oxydationsmittel gewinnen.

Aus der Tatsache des Entstehens von Disulfiden aus Mercaptanen durch Dehydrierung darf man aber nicht auf die Wahrscheinlichkeit der Bildung von aromatischen Peroxyden auf dem Weg über die Aroxyle schließen. Das Endresultat derartiger Reaktionen hängt ab von den Eigenschaften der primär auftretenden Radikale. Während der Schwefel eine große Tendenz zur Kettenbildung hat, die in der leichten Entstehung von Polysulfiden, Polyschwefelsäuren u. s. w. zum Ausdruck kommt, ist dies beim Sauerstoff nicht der Fall. Der einwertige Sauerstoff in einem aromatischen Kern, einer Kohlenstoffdoppelbindung benachbart, zeigt große Neigung, auf Kosten eines C-Atomes durch Ketisierung in den zweiwertigen Zustand überzugehen: es entsteht ein Gleichgewicht von Aroxyl und Ketomethyl, welch' letzteres durch die benachbarte C = O-Gruppe gegen Sauerstoff selbst bedeutend weniger reaktionsfähig geworden ist. Durch gegenseitige Absättigung können stabile Reaktionsprodukte entstehen, dabei scheint die Verbindung zweier Sauerstoffatome eben n i c h t bevorzugt: es kommt zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen (Äthane, Biphenyl-, Binaphtylderivate etc.) oder Sauerstoff-Kohlenstoffbindungen (Chinoläther). Diese letzteren können sich zu aromatischen Oxy-phenoläthern enolisieren, wenn, wie beim β-Naphtol, das neben dem Carbonyl stehende α-Kohlenstoff-

atom, das die Ätherbindung mit dem zweiten Kern vermittelt, noch beweglichen Wasserstoff trägt, entsprechend folgenden Formeln:



Ketoform



β-Oxy-α, β-dinaphtylaether = Enolform

des Dehydro-β-naphtols

III. Experimenteller Teil.

1. β-Oxy-α, β-dinaphtylaether.

Folgendes Verfahren hat sich am zweckmäßigsten zur Isolierung des Äthers erwiesen.

50 g β-Naphtol werden mit 340 cm³ n-Natronlauge (etwas weniger als berechnet) aufgekocht. Die erkaltete und filtrierte Lösung wird unter Umrühren zu einer mit Eis versetzten, auf ungefähr 2 l gebrachten wässerigen Lösung von 115 g Ferricyankalium gegossen. Der abgesaugte und ausgewaschene Niederschlag wird in kalter 2 n-Natronlauge gelöst, die Lösung von einer geringen Menge beim Filtrieren verschmierender Substanz getrennt und mit verdünnter Säure gefällt. Der rötliche Niederschlag wird in Benzol aufgenommen und von einem unlöslichen, rot-violetten Körper, der die Bildung von Emulsionen veranlaßt, abfiltriert. Aus der Benzolschicht wird dann durch wiederholtes Ausschütteln mit 70% Schwefelsäure (70% Überchlorsäure wirkt ebenso) neben Schmieren die Hauptmenge der komplizierteren Oxydationsprodukte als Oxoniumsalze entfernt. Die Benzollösung wird mit Petroläther versetzt, solange eine Fällung entsteht, filtriert und eingedampft. Der kristallinisch erstarrende Rückstand enthält neben reichlichen Mengen β-Naphtol den neuen Körper, den man nach dem Auskochen mit Wasser und wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol und verdünntem Alkohol in kleinen, konzentrisch gruppierten farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 196° (unkorr., Hinsberg: 194°)[1]) erhält.

[1]) B. 48, p. 2092 (1915).

0,1648 g Substanz:	0,5055 g CO_2,		0,0751 g H_2O
$C_{20}H_{14}O_2$:	Ber.: C 83,87	H 4,91	
	Gef.: C 83,66	H 5,10	

Herr Hinsberg, dem ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank sage, hatte die große Freundlichkeit mir ein nach seinem Verfahren dargestelltes Präparat von β-Oxy-α, β-dinaphtyläther zu überlassen, das nach einmaligem Umkristallisieren bei 193—194° schmolz. Die Mischprobe mit meinem Präparat zeigte den gleichen Schmelzpunkt.

Das Acetylderivat, auf gewöhnliche Weise durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten, kristallisiert aus Alkohol in feinen, dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 113° (Hinsberg: 115°).

Der Beschreibung dieser Körper von Hinsberg ist nichts hinzuzufügen.

2. Dehydro-dinaphtolmethan.

Den Angaben von J. Abel[2]) ist noch hinzuzufügen, daß man den Körper auch mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung leicht erhält:

3 g Dinaphtolmethan werden in zirka 20 cm^3 n-Natronlauge gelöst, mit 100 cm^3 Wasser verdünnt und bei Zimmertemperatur mit einer wässerigen Lösung von 7 g Ferricyankalium (berechnet für 2 Atome Wasserstoff 6,6 g) versetzt. In der von dem hellgelben Niederschlag abfiltrierten Lösung wurde das unverbrauchte Ferricyankalium durch Titration ermittelt. Es ergab sich gleich dem angewandten Überschuß von 6%.

Das gelbe Oxydationsprodukt, für das die Bezeichnung des Entdeckers (Diketo-dinaphtylmethan) nicht beibehalten werden kann und besser durch Dehydro-dinaphtolmethan ersetzt wird, wird zur Reinigung in etwa der 40-fachen Menge 96% Alkohol heiß aufgenommen und die auf 1/3 des Volumens

[2]) B. 25, p. 3477 (1892).

konzentrierte Lösung zur Kristallisation aufgestellt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol erhält man den Körper in schwefelgelben Blättchen vom Schmelzpunkt 171 bis 172° (unkorr.) (Abel 168—169°), die in ihren Eigenschaften durchaus den Literaturangaben entsprechen. Die vorliegende Analyse der Substanz habe ich durch eine Molekulargewichtsbestimmung ergänzt.

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol, K = 50.

0,1759 g Substanz in 18,1 g Benzol, Depr. = 0,179°
$C_{21}H_{14}O_2$ Mol. Gew. Ber.: 298 Gef.: 272

Phenylhydrazon. 1 g Dehydrokörper in 100 cm³ 96% Alkohol heiß gelöst, wird mit 1 g Phenylhydrazin und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt. Nach einstündigem Kochen unter Rückfluß am Wasserbad wird die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit mit 50 cm³ heißem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Phenylhydrazon in feinen gelbroten Nadeln ab, deren Schmelzpunkt nach dem Umkristallisieren aus Alkohol und vorsichtigem Fällen der heißen Benzollösung mit Petroläther bei 168—169° liegt. Einige Male wurde der Übergang der feinen Nadeln in derbe rote Prismen vom gleichen Schmelzpunkt beobachtet, z. B. bei längerem Stehen einer mit Petroläther gefällten Benzollösung. Die Substanz löst sich heiß in zirka 20 Teilen Benzol oder 40 Teilen absolutem Alkohol.

0,1803 g Substanz: 0,5528 g CO_2, 0,0875 g H_2O
0,1502 g Substanz: 10,2 cm³ N (19°, 719 mm).
$C_{27}H_{20}ON_2$ Ber.: C 83,46 H 5,20 N 7,22
Gef.: C 83,60 H 5,43 N 7,40

3. Dehydro-l-methyl-2-naphtol.

1. Darstellungsmethoden.

a) Nach Fries und Hübner[3]) mit salpetriger Säure.

Nach der Vorschrift dieser Autoren wird die Lösung des Methylnaphtols in 15 Teilen Eisessig bei gewöhnlicher

[3]) B. 39, p. 435 (1906).

Temperatur im Lauf einer Stunde mit 3 Teilen Natriumnitrit versetzt (dabei kristallisiert nicht nur Natriumacetat, sondern auch Dehydrokörper aus) und nach zirka achtstündigem Stehen in viel kaltes Wasser gegossen. Das lange Stehen ist unnötig, schon nach einstündigem Stehen resultiert ein Produkt, das ohne vorheriges Anreiben mit Eisessig, durch zweimaliges Umkristallisieren aus 7 Volumteilen Essigester in drusig angeordneten Prismen vom Schmelzpunkt 133—134° erhalten wird (Fries und Hübner 132°). Die Ausbeute an reinem Material beträgt etwa 50% der Theorie. Die Eigenschaften der Verbindung entsprechen den von Fries und Hübner gemachten Angaben, die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist jedoch im ersten Augenblick gelb, wird dann erst grün und schließlich braun. Beim Erwärmen mit Hydrochinon in Dimethylanilin tritt sehr bald Rotviolettfärbung durch Chinonbildung auf. Permanganat wird in Acetonlösung rasch entfärbt.

b) Mit Ferricyankalium.

8 g Methylnaphtol werden in einem kleinen Alkaliüberschuß gelöst, zu $^1/_2$ l verdünnt, mit 100 cm³ Kochsalzlösung versetzt (dadurch wird der Niederschlag besser filtrierbar) und unter Umschütteln mit der Lösung der für ein Atom Wasserstoff berechneten Menge Ferricyankalium (16,5 g) bei —3° versetzt. Im Filtrat vom blaßgelben Niederschlag ist kein Methylnaphtol mehr nachweisbar, ebensowenig enthält der Niederschlag alkalilösliche Substanz. Die Aufarbeitung kann nach a) geschehen. Da der amorphe, colloïdale Niederschlag jedoch hartnäckig Wasser zurückhält, gelingt die Isolierung des reinen Körpers am schnellsten auf folgendem Weg. Der ausgewaschene, gut abgesaugte Niederschlag (über 50% Wasser enthaltend) wird mit dem eigenen Gewicht an Aceton kalt digeriert. Das jetzt kristallin gewordene Produkt wird abfiltriert (das ungefähr 40% Aceton enthält nur wenig Dehydrokörper), und

in der fünffachen Menge Aceton, bezogen auf das angewandte Methylnaphtol, auf dem Wasserbad gelöst. Durch Abkühlen und allmählichen Wasserzusatz erhält man bis zu 75% der Theorie an gut kristallisiertem Produkt, das aus Essigester ganz rein erhalten wird.

c) Mit Eisenchlorid.

Die durch Ansäuern einer alkalischen Methylnaphtollösung ausgefällte Suspension wird mit einem Überschuß an Ferrichloridlösung unter Zusatz von Glasperlen eine Stunde an der Maschine geschüttelt. Das abgesaugte und ausgewaschene Reaktionsprodukt wird mit verdünnter Natronlauge angerieben, um so unverändertes Methylnaphtol zu entfernen. Der Rückstand (aus 1 g z. B. 0,7 g) wird wie oben umkristallisiert und erweist sich in jeder Beziehung als identisch mit den anderen Oxydationsprodukten.

2. Analytisches.

a) Elementaranalysen.

Zwei Präparate, das erste mit salpetriger Säure dargestellt, einmal aus Benzin, dann aus Essigester umkristallisiert, das zweite mit Ferricyankalium dargestellt, viermal aus Essigester umkristallisiert, lieferten übereinstimmend Werte, die besser auf Dehydro-methylnaphtol als auf Methylenchinon stimmen.

0,1076 g bezw. 0,1447 g Substanz: 0,3298 bezw. 0,4467 g CO_2
0,0584 bezw. 0,0766 g H_2O

$C_{22}H_{18}O_2$	Ber.:	C 84,08	H 5,73
	Gef.:	C 83,39; 84,19	H 6,07; 5,92
$C_{11}H_8O$	Ber.:	C 84,58	H 5,17

b) Titration.

Obwohl in der Darstellung mit einem Äquivalent Ferricyankalium bereits eine Gewähr vorliegt, daß man es nicht mit einem Methylenchinon zu tun hat, wurde diese Tat-

sache noch durch Titrationen bestätigt: z. B. 0,0823 g bezw. 0,0810 g Substanz wurden in 40 cm^3 (durch Auskochen im Kohlensäurestrom von Luft befreitem) Eisessig bei 40—50° unter Kohlensäure gelöst, dann mit je 6,95 cm^3 $^1/_{10}$ n Zinnchlorürlösung versetzt und langsam bis auf 65° erwärmt, wobei Entfärbung eintrat. Die Rücktitration mit $^1/_{10}$ n Jodlösung ergab einen Jodverbrauch von 2,30 bezw. 1,87 cm^3. Verbraucht wurden also im ersten Fall 4,65 cm^3 $^1/_{10}$ n $SnCl_2$ (88,5% der Theorie), im zweiten Fall 5,08 cm^3 (98,5% der Theorie).

Die beiden vereinigten Reduktionslösungen wurden mit Alkali abgestumpft, ausgeäthert und der Rückstand des Ätherauszuges mit Natronlauge unter Zusatz von Tierkohle umgelöst, wobei 0,128 g Methylnaphtol (statt 0,152 g) vom Schmelzpunkt 105° (statt 110°) erhalten wurden.

c) Molekulargewichtsbestimmungen.

Drei im Lösungsmittel Benzol (K = 50) bei verschiedenen Konzentrationen gemachte kryoskopische Bestimmungen ergeben keinen Anhaltspunkt für das Bestehen einer Dissoziation.

0,0900 (I), 0,1621 (II), 0,2529 (III) g Substanz in 17,95 g Benzol
Depr.: 0,090° (I), 0,153° (II), 0,242° (III)

$C_{22}H_{18}O_2$ Mol. Gew.: Ber. 314 Gef. 279, 295, 283

Nitrobenzol (K = 70)

0,1314 g Substanz in 24,0 g Nitrobenzol Depr.: 0,122°

$C_{22}H_{18}O_2$ Mol. Gew. Ber.: 314 Gef. 314

3. Addition von Triphenylmethyl.

1 g Dehydrokörper, 2 g Triphenylchlormethan (berechnet: 1,8 g für 2 Triphenylmethyl auf ein Molekül Dehydrokörper) und 4 g Kupferpulver werden unter Kohlensäure mit 20 cm^3 luftfreiem Benzol ½ Stunde am Wasserbad erhitzt. Die gelb gefärbte Lösung wird an der Luft nicht vollkommen farblos. Sie liefert nach der Filtration beim Eindampfen im Vakuum bei 30° ein gelbes Öl, das beim

Versetzen mit 5 cm³ Benzin rasch erstarrt. Die Ausbeute an den fast farblosen, tafelförmigen Kristallen vom Schmelzpunkt 151—152° beträgt 1,9 g. Bei nochmaligem Umkristallisieren aus Benzin steigt der Schmelzpunkt auf 152° (unkorr.). Aus der ersten Benzinmutterlauge wird durch Eindunsten und Anreiben mit Petroläther noch 0,4 g eines weniger reinen Produktes gewonnen. Die Gesamtausbeute beläuft sich also auf etwa 79% Triphenylmethyl-additionsprodukt.

In den Mutterlaugen konnte kein Methylnaphtol mehr aufgefunden werden.

Der Körper ist gegen Permanganat sowohl in Aceton- wie in Pyridinlösung beständig.

0,1553 g Substanz: 0,5123 g CO_2, 0,0884 g H_2O

$C_{30}H_{24}O$ Ber.: C 89,96 H 6,04

Gef.: C 89,99 H 6,37

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (K = 50).

0,1973 g Substanz in 23,1 g Benzol Depr.: 0,116°

$C_{30}H_{24}O$ Mol. Gew. Ber.: 400 Gef.: 370

Säurespaltung.

0,330 g Substanz wurden mit 10 cm³ gesättigter alkoholischer Salzsäure 2 Stunden am Wasserbad erhitzt, wobei Verflüssigung, aber nicht völlige Lösung der Substanz eintrat. Dann wurde mit Wasser versetzt, der Alkohol verjagt und mit Alkali das gebildete Methylnaphtol aufgenommen. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Fällen mit Säure und Sublimation 0,094 (ber. 0,130 g) reines Methylnaphtol vom Schmelzpunkt 110° erhalten. Der alkaliunlösliche Anteil wog 0,194 g (berechnet für Triphenylcarbinol 0,215 g, für Triphenylmethan 0,201 g) und bestand jedenfalls aus einem Gemisch dieser beiden Körper, Schmelzpunkt unscharf bei 120—130°. Durch Umkristallisieren aus viel Benzin wurde — unter großen Verlusten — reines Triphenylcarbinol isoliert.

Neben dem Triphenylcarbinol ist, jedenfalls durch die reduzierende Wirkung der alkoholischen Säure, auch Triphenylmethan gebildet worden. Dieses entstand ausschließlich in quantitativer Ausbeute bei der Spaltung mit alkoholischer Schwefelsäure.

0,155 g Substanz gaben 0,051 g Methylnaphtol (berechnet 0,061 g) und 0,094 g Triphenylmethan vom Schmelzpunkt 88—90° (statt 90°) (berechnet 0,095 g).

4. Dehydro-dinaphtolaethan und Derivate.

1 g Dehydro-methylnaphtol wird in 5 cm³ Xylol ¼ Stunde gekocht. Die erkaltete Xylollösung wird an der Maschine erschöpfend mit 5 n-Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten alkalischen Extrakte liefern durch Ansäuern und Umkristallisieren aus Wasser 0,4 g Methylnaphtol vom Schmelzpunkt 107—108° (reines Methylnaphtol Schmelzpunkt 110°, Mischprobe).

Die gewaschene und getrocknete Xylollösung hinterläßt nach dem Eindampfen im Vakuum ein gelbes Öl, das nach dem Übergießen mit Essigester beim Reiben mit einem Glasstab, rascher durch Impfen, fast vollständig erstarrt. Ausbeute an kristallisiertem Rohprodukt: 0,4 g. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus 30 Teilen 96%igem Alkohol erhält man das Dehydro-dinaphtol-äthan in schönen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 141° (unkorr.).

Zur Analyse wurde ein viermal umkristallisiertes Produkt verwandt. Die Substanz wurde im Platinschiffchen mit nachgeschaltetem Kontaktstern verbrannt.

0,1585 g Substanz: 0,4889 g CO_2 0,0753 g H_2O

$C_{22}H_{16}O_2$ Ber.: C 84,55 H 5,17

Gef.: C 84,10 H 5,31

Molekulargewichtsbestimmung:

0,2718 g Substanz in 25,55 g Benzol (K = 50) Depr.: 0,168°

$C_{22}H_{16}O_2$ Mol. Gew. Ber. 312 Gef. 317

Die Zersetzung in kochendem Eisessig findet ganz ebenso statt, die Ausbeute an Dehydro-dinaphtoläthan ist etwas geringer wegen Bildung von Schmieren, die wahrscheinlich Additionsprodukte des Eisessigs an das Chinon enthalten.

Der Körper ist unbeständig gegen Permanganat in Pyridin. Er verändert Hydrochinon auch in der Wärme nicht.

Phenylhydrazon.

0,5 g Dehydrokörper werden in 25 cm^3 Alkohol mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin und ein paar Tropfen konzentrierter Salzsäure eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die dunkelrote Flüssigkeit wird noch heiß mit Wasser versetzt, bis in der Wärme schon eine reichliche Kristallisation auftritt.

Durch Umkristallisieren der gelb-roten Schüppchen aus 70 Teilen Eisessig erhält man das Monophenylhydrazon in glänzenden Plättchen vom Schmelzpunkt 228° (unkorr.).

0,1407 g Substanz: 0,4305 g CO_2 0,0721 g H_2O
0,1383 g Substanz: 8,9 cm^3 N (24°, 719 mm)

$C_{28}H_{22}ON_2$	Ber.:	C 83,54	H 5,51	N 6,97
	Gef.:	C 83,47	H 5,73	N 6,82

Dinaphtoläthan.

Dehydro-dinaphtoläthan in der zehnfachen Menge Eisessig wird mit Zinkstaub kurz aufgekocht, bis die Lösung entfärbt ist. Auf Wasserzusatz scheidet sich eine dicke weiße Fällung aus, die wiederholt aus Xylol umkristallisiert, das Dinaphtoläthan in kleinen verwachsenen Platten vom Schmelzpunkt 247° (unkorr.) unter Zersetzung liefert.

In nicht zu konzentrierter Lauge löslich, auf Zusatz von mehr Lauge scheidet sich ein entsprechendes Salz ab. Die alkalische Lösung wird durch Ferricyankalium zum Dehydrokörper zurückoxydiert.

Der nicht schön kristallisierte Körper enthält wahrscheinlich etwas Mono-acetylverbindung beigemischt: die Zahlen übereinstimmender Analysen ergaben zu kleine C-werte, das Diacetylderivat dagegen ergab stimmende Zahlen.

Diacetyl-dinaphtoläthan.

Dinaphtoläthan wurde ½ Stunde am Luftkühlrohr mit Essigsäureanhydrid gekocht. Eine durch beginnende Gelbfärbung sich bemerkbar machende Oxydation an der Luft wurde durch sofortigen Zusatz von etwas Eisessig und Zinkstaub vollständig behoben. Das erkaltete Filtrat, das schon einen Teil des Acetyl-derivates in schneeweißen Kristallen ausfallen läßt, wird durch Eingießen in Wasser ganz gefällt. Beim Umkristallisieren aus Benzin (Siedepunkt 120—130°) erhält man das Diacetyl-dinaphtoläthan in schönen länglichen Tafeln von monoklinem Habitus, deren Schmelzpunkt 228—229° (unkorr.) mit dem des zuerst auskristallisierten Rohproduktes übereinstimmt.

Bei kürzerem Kochen erhält man, infolge unvollständiger Acetylierung, sehr schlecht schmelzende Produkte.

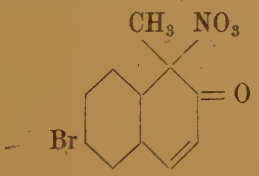
Das Diacetylderivat ist in verdünnter Natronlauge unlöslich.

I.	5,77 mg Substanz:	16,67 mg CO_2	3,05 mg H_2O
II.	6,58 mg Substanz:	18,995 mg CO_2	3,315 mg H_2O
$C_{26}H_{22}O_4$ (Diacetylder.)	Ber.:	C 78,35	H 5,58
	Gef.:	C 78,78; 78,72	H 5,91; 5,64
[$C_{24}H_{20}O_3$ (Monoacetylder.)		C 80,85	H 5,67]

5. Dehydro-6-brom-1-methyl-2-naphtol.

Die Oxydation des Brom-methylnaphtols kann nach Fries und Hübner mit Natriumnitrit, oder in alkalischer Lösung mit einem Äquivalent Ferricyankaliumlösung ausgeführt werden genau wie bei dem bromfreien Körper. Auch hier ist bei letzterem Verfahren weder im Niederschlag

noch im Filtrat Bromnaphtol nachweisbar. Ferrichlorid in saurer Lösung ist ohne Einwirkung auf die Suspension des Naphtols. Die Rohprodukte, die aus Benzin, worin sie schwer löslich waren, nur ölig wieder heraus kamen und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln äußerst löslich waren, wurden in dem halben Gewicht Essigester gelöst. Nach wochenlangem Stehen kristallisierten gelbe Prismen vom Schmelzpunkt 117°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt bei 117—118°. Dieses Produkt wurde in 50 Teilen Aceton gelöst und mit Wasser versetzt, so daß gerade keine bleibende Trübung auftrat. So resultierten nach mehreren Tagen unter öfterem vorsichtigen Wasserzusatz mehrere Millimeter lange Prismen vom Schmelzpunkt 119—120°. Aus den Acetonmutterlaugen der schlechter schmelzenden Nitritprodukte schieden sich nach Zusatz von viel Wasser schließlich lange farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 96—97° aus. Diese stickstoffhaltige Substanz ist jedenfalls identisch mit dem Chinitrol der Formel:



vom Schmelzpunkt 99°, das Fries und Hübner auf anderem Weg aus Methylnaphtol erhalten haben.

Molekulargewichtsbestimmung der niedrig schmelzenden Form in Nitrobenzol (K = 70).

0,1460 g Substanz in 24,7 g Nitrobenzol Depr.: 0,091°
$C_{22}H_{16}O_2Br_2$ Mol. Gew. Ber. 472 Gef. 459

Diese Substanz, die vollkommen schmelzpunktkonstant war, zeigte nach einmonatlichem Liegen über die Ferien im Exsikkator eine Veränderung: die klaren Kristalle hatten sich getrübt und zeigten den Schmelzpunkt 134°. Ein anderes

Präparat mit tiefem Schmelzpunkt, nach Fries und Hübner dargestellt, zeigte beim Übergießen mit Aceton vorübergehende Lösung, darauf Kristallisation gelber Blättchen, die jetzt den von Fries und Hübner angegebenen Schmelzpunkt 144° hatten. Durch Impfen mit diesem Präparat ließen sich dann alle Präparate vom Schmelzpunkt 119—120° aus ihren Lösungen fast quantitativ in der viel schwerer löslichen hochschmelzenden Form erhalten, die bei späteren Oxydationen, auch in ganz anderen Räumen, einzig wieder erhalten wurde.

Für die rasche Isolierung des reinen Dehydrokörpers aus dem mit Ferricyankalium erhaltenen Niederschlag bewährt sich auch hier das beim bromfreien Derivat benutzte Verfahren. Der ausgewaschene und abgesaugte Niederschlag wird mit dem gleichen Gewicht Aceton kalt digeriert. Der abfiltrierte, kristallin gewordene Rückstand wird dann in der zehnfachen Menge des angewandten Naphtols an Aceton auf dem Wasserbad gelöst. Durch Abkühlen und Wasserzusatz scheidet sich etwa 80% der Theorie an gut kristallisiertem Dehydrokörper ab. Durch Umkristallisieren aus Essigester erhält man das Dehydro-brom-methylnaphtol in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 144° (unkorr., Fries und Hübner 144°). Die Beschreibung der genannten Autoren bestätigt sich. Wie beim Dehydro-methylnaphtol geht die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure von gelb über grün in braun über. Permanganat in Aceton oder Pyridin wird rasch entfärbt. Beim Erwärmen mit Hydrochinon in Dimethylanilin tritt bald Violettfärbung durch Chinonbildung ein.

Die Analysenresultate von Fries und Hübner stimmen besser auf die dimolekulare Formel des Dehydrokörpers als auf die Chinonformel:

$C_{11}H_7OBr$	Ber.:	C 56,17	H 3,01	Br 34,02
$C_{22}H_{16}O_2Br_2$	Ber.:	C 55,92	H 3,43	Br 33,87
	Gef.:	C 56,06	H 3,48	Br 33,77

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab für den Dehydrokörper vom Schmelzpunkt 144° ebenfalls das doppelte des für ein Chinon berechneten Wertes.

0,1049 g bezw. 0,2144 g Substanz in 24,03 g Benzol (K = 50)
Depr.: 0,0473° bezw. 0,101°
$C_{22}H_{16}O_2Br_2$ Mol. Gew. Ber. 472 Gef. 470,442

6. Dehydro-dibrom-dinaphtol-aethan und Derivate.

1 g Dehydro-brom-methylnaphtol wird in 10 cm³ Xylol ¼ Stunde gekocht. Die Xylollösung wird genau wie bei dem bromfreien Derivat durch Ausschütteln mit Lauge und Eindampfen im Vakuum aufgearbeitet. So resultieren einerseits 0,4 g Brom-methylnaphtol vom Schmelzpunkt 124 bis 126° (Brom-methylnaphtol Schmelzpunkt 129°) andererseits 0,4 g eines bei 172—174° schmelzenden Kristallmehles.

Durch Umkristallisieren aus 20 Teilen Essigester erhält man das Dehydro-dibrom-dinaphtol-äthan in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 174° (unkorr.).

Die Substanz ist warm in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich löslich und kristallisiert beim Erkalten wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich zunächst gelb, die Farbe geht dann über grün nach rotbraun über. In Aceton entfärbt sie Permanganat. Hydrochinon wird auch beim Erhitzen nicht oxydiert.

0,1594 g Substanz: 0,3299 g CO_2 0,0436 g H_2O
$C_{22}H_{14}O_2Br_2$ Ber.: C 56,17 H 3,00
Gef.: C 56,44 H 3,06

Molekulargewichtsbestimmung:

0,2485 g Substanz in 23,45 g Benzol (K = 50) Depr.: 0,116°
$C_{22}H_{14}O_2Br_2$ Mol. Gew. Ber.: 470
Gef.: 457

Dehydro-dibrom-dinaphtol-äthan-phenylhydrazon.

0,5 g Dehydrokörper werden in 25 cm³ Eisessig mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin und ein paar Tropfen

Salzsäure vorsichtig bis zum Sieden erhitzt, bis in der dunkelroten Flüssigkeit in der Hitze Kristallisation von Nadeln beginnt.

Durch mehrfaches Umkristallisieren der beim völligen Erkalten ausgeschiedenen Substanz aus 150 Teilen Alkohol oder 100 Teilen Eisessig erhält man das Phenylhydrazon in kleinen verwachsenen rotbraunen Nädelchen vom Schmelzpunkt 231—232° (unkorr.). Bei langsamer Verdunstung einer alkoholischen Lösung entstehen dicke Prismen von gleichem Schmelzpunkt.

Der aus der Eisessig-salzsauren Mutterlauge mit viel Wasser ausgefällte, mit etwas Phenylhydrazon verunreinigte Dehydrokörper kann einer erneuten Behandlung mit Phenylhydrazin in Eisessig unterworfen werden. Bei zu langem Erhitzen der Eisessig-salzsauren Lösung tritt Zersetzung ein.

0,1338 g Substanz: 6,4 cm^3 N (19°, 719 mm)
$C_{28}H_{20}ON_2Br_2$ Ber.: N 5,02
Gef.: N 5,19

Di-brom-dinaphtoläthan.

Ein Teil Dehydrokörper in 50 Teilen Eisessig gelöst wird kochend mit Zinkstaub versetzt, bis nach wenigen Augenblicken vollständige Entfärbung eingetreten ist. Die filtrierte Lösung läßt beim Abkühlen, mit etwas Wasserzusatz fast quantitativ, das Äthan in feinen Nädelchen, die zu Flocken vereinigt sind, fallen. Durch Umkristallisieren aus 65 Teilen Xylol erhält man das Dibrom-dinaphtol-äthan in büschelförmig gruppierten Nädelchen vom Schmelzpunkt 268° (unter CO_2, unkorr.).

0,1244 g Substanz: 0,2562 g CO_2 0,0397 g H_2O
$C_{22}H_{16}O_2Br_2$ Ber.: C 55,92 H 3,43
Gef.: C 56,17 H 3,57

In nicht zu konzentrierter Lauge löst es sich leicht, aus heisser konzentrierter Lösung in Alkali scheidet sich

beim Abkühlen ein Phenolat ab. Die alkalische Lösung liefert mit Ferricyankalium einen Niederschlag, aus dem sich Dehydro-dibrom-dinaphtoläthan isolieren läßt (Mischprobe). Die Oxydation verläuft aber nicht glatt, ein Anzeichen von weitergehender Zersetzung ist das Auftreten von Bromjon in der alkalischen Oxydationsflüssigkeit.

7. Dehydro-tetrachlor-p-kresol.

Zur Darstellung aus Tetrachlor-p-kresol läßt sich die bewährte Zincke'sche[4]) Vorschrift noch darin abändern, daß die Umwandlung des Chinitrols durch zweistündiges Stehen der pulverisierten Masse mit Methylalkohol bei 20° bewirkt wird. Die Ausbeute beträgt bis über 70% vom Gewicht des Chinitrols (nach Zincke zirka 63%).

I. Versuch.

0,5 g Zincke'scher Körper werden mit einer Auflösung von 1,5 g Hydrochinon in 25 cm³ Äther übergossen, in Eis gekühlt, das gebildete Chinhydron abgesaugt und mit wenig Äther nachgewaschen. Ausbeute: 0,22 g Chinhydron. Für die dimolekulare Äthan- (Peroxyd- oder Chinoläther-) formel berechnen sich 0,241 g Chinhydron, für die von Zincke angenommene Methylenchinon-formel das Doppelte.

II. Versuch.

0,9 g „Methylenchinon" werden übergossen und verrieben mit der für Methylenchinon berechneten Hydrochinonmenge (0,45 g) in 25 cm³ Äther. Für den Dehydrokörper sollten nur 0,22 g zur Reduktion verbraucht werden, also wären 0,23 g Hydrochinon überschüssig. Tatsächlich wurden auf Zusatz einer gesättigten Ätherlösung von 1 g Chinon 0,45 g Chinhydron bei Eiskühlung gefällt (berechnet nach der Peroxydformel 0,46 g).

Bei beiden Versuchen wurde aus der eingedampften Ätherlösung durch Extrahieren mit heissem Wasser als Rück-

[4]) A. 328, p. 294 (1903).

stand Tetrachlor-p-kresol erhalten (im ersten Fall 0,45 g statt 0,5 g), das nach einmaligem Umkristallisieren aus heissem Benzin rein war.

Analytisches.

Ein Vergleich der theoretisch für Methylenchinon ($C_7H_2Cl_4O$) und Dehydrokörper ($C_{14}H_6Cl_8O_2$) berechneten Werte mit den von Zincke gefundenen fällt zugunsten der neuen Formel aus.

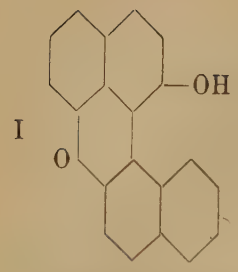
$C_7H_2Cl_4O$	Ber.:	C 34,48	H 0,82	Cl 58,13
$C_{14}H_6Cl_8O_2$	Ber.:	C 34,34	H 1,23	Cl 57,89
Zincke	Gef.:	C 34,35; 34,51	H 1,38; 1,32	Cl 57,53; 57,73

Molekulargewichtsbestimmung in Benzol (K = 50):

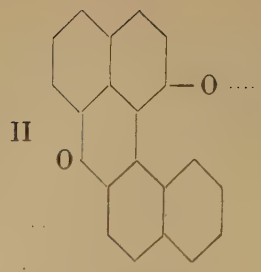
0,1407 g, 0,2489 g in 19,9 g Benzol: Depr.: 0,132°, 0,240°

$C_7H_2Cl_4O$	Ber.:	244	Gef.:	268, 260
$C_{14}H_6Cl_8O_2$	Ber.:	490		

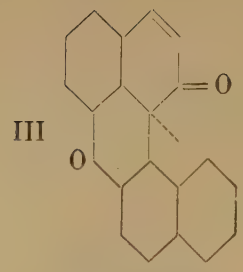
Nach einer halben Stunde beginnt die Benzollösung sich zu trüben. Die Bildung des Niederschlages ist nach drei Stunden vollständig.



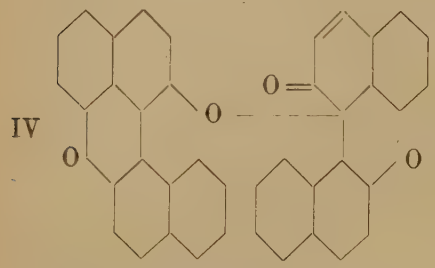
Oxy-binaphtylen-oxyd



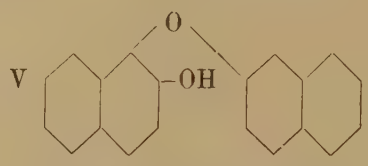
Aroxyl



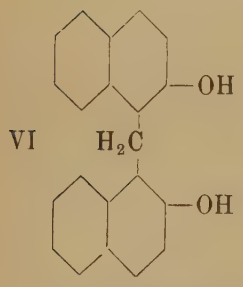
α-Ketomethyl



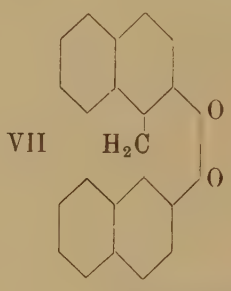
Dehydro-oxybinaphtylenoxyd als Chinolaether

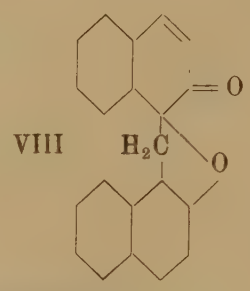


β-Oxy-α, β-dinaphtylaether



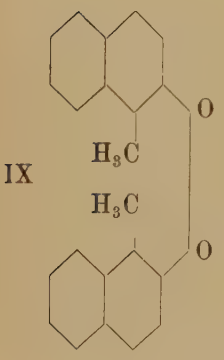
Dinaphtol-methan

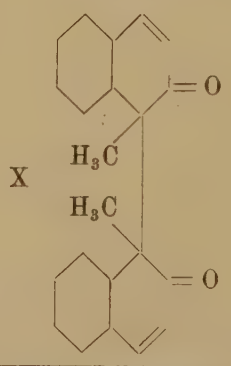


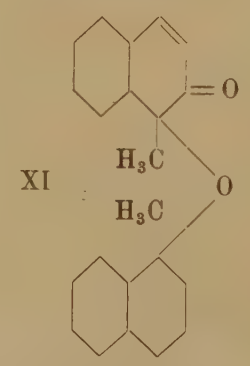


Dehydro-dinaphtolmethan als Peroxyd

Dehydro-dinaphtolmethan als Chinolaether



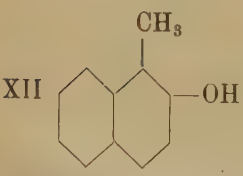




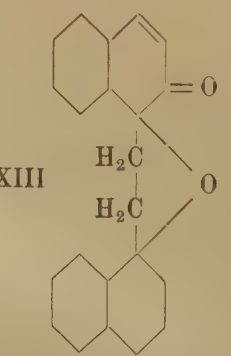
Dehydro-methylnaphtol als Peroxyd

Dehydro-methylnaphtol als Aethan

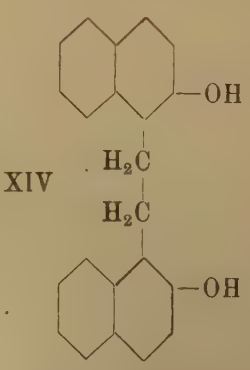
Dehydro-methylnaphtol als Chinolaether



1-Methyl-2-naphtol



Dehydro-dinaphtol-aethan



Dinaphtol-aethan

Lebenslauf.

Ich, Paul Emil Cherbuliez von Bern und Genf, bin geboren am 22. Januar 1891 zu Mülhausen i. E. als Sohn des Oberrealschuldirektors Dr. Emil Cherbuliez. Nachdem ich am Lyzeum zu Straßburg i. E. im Sommer 1908 das Zeugnis der Reife erworben habe, habe ich im Wintersemester 1908/09 und Sommersemester 1909 an der Universität Genf Mathematik und Physik studiert. Im Wintersemester 1909/10 bin ich in die Abteilung für Naturwissenschaften der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich eingetreten, die ich Herbst 1910 mit der Abteilung für Chemie vertauschte. Dort habe ich mir im Wintersemester 1912/13 das Diplom als technischer Chemiker erworben. Vom Sommer 1913 bis Sommer 1915 an der Universität München immatrikuliert, habe ich dort die vorliegende Arbeit unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Pummerer begonnen und größtenteils vollendet. Seit Ausbruch des Krieges durch Militärdienst vielfach in meiner Arbeit unterbrochen, bin ich von Juli 1915 bis Herbst 1916 als Assistent am Phys. Institut der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich tätig gewesen. Dort habe ich mit einer unter Leitung von Herrn Prof. Dr. A. Piccard entstandenen Arbeit über den Magnetisierungskoeffizienten von Cuprisalzen März 1917 als Doktor der Naturwissenschaften promoviert. Seit Wintersemester 1916/17 bin ich Vorlesungsassistent am Chemischen Laboratorium des Staates in München, wo ich die vorliegende Arbeit zum Abschluß gebracht habe.